



(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

(12) Offenl gungsschrift  
(10) DE 40 10 794 A 1

(21) Aktenzeichen: P 40 10 794.9  
(22) Anmeldetag: 4. 4. 90  
(43) Offenlegungstag: 10. 10. 91

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C08F 8/32**  
C 08 F 220/10  
C 08 F 222/40  
C 08 F 222/38  
C 08 F 222/02  
C 08 F 220/04  
C 08 L 33/00  
C 08 L 35/00  
C 09 J 133/00  
C 09 D 133/00  
C 09 D 135/00  
C 09 K 3/10

DE 40 10 794 A 1

(51) // C08F 212/08, C08J 3/24, C08L 61:00, 75:00 (C09J 133/00, 135:00) C08J 3/03, C09D 11/10

(71) Anmelder:  
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

(72) Erfinder:  
Blum, Harald, Dr.; Schneider, Volker, Dr., 4175  
Wachtendonk, DE; Höhle, Peter, Dr., 4152  
Kempen, DE

(54) Wäßrige Lösungen oder Dispersionen von hydroxyfunktionellen Copolymerisaten, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihrer Verwendung

(57) Wäßrige Lösungen oder Dispersionen von hydroxyfunktionellen Copolymerisaten mit Imidstruktureinheiten, ein Verfahren zu ihrer Herstellung durch Umsetzung der entsprechenden anhydrid- und gegebenenfalls carboxylfunktionellen Copolymerisate mit Aminoalkoholen und gegebenenfalls Aminocarbonsäuren unter Imidbildung und gleichzeitige und/oder anschließende Entfernung des Reaktionswassers, Neutralisation der dann vorliegenden Carboxylgruppen und Lösen oder Dispergieren in Wasser, und die Verwendung der Lösungen oder Dispersionen zur Herstellung von Beschichtungsmitteln, Dichtmassen oder Klebstoffen.

DE 40 10 794 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft wäßrige Lösungen oder Dispersionen von hydroxyfunktionellen Copolymerisaten mit Imidstruktureinheiten, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Herstellung von Beschichtungsmitteln, Dichtmassen oder Klebstoffen.

Bindemittel auf Basis von organisch gelösten Acrylatcopolymerisaten zeichnen sich in Kombination mit Vernetzerharzen durch eine Reihe hervorragender Eigenschaften aus wie z. B. Hydrolyse- und Wetterbeständigkeit, Vergilbungsresistenz und Glanzhaltung. Durch den Einbau von Hydroxylgruppen erhält man lacktechnisch wertvolle Substanzen, die in großen Mengen für Lacke, Beschichtungen, Klebstoffe, Druckfarben und Dichtmassen eingesetzt werden.

Zur Einführung von Hydroxygruppen werden üblicherweise hydroxyfunktionelle Monomere wie z. B. Hydroxyethylacrylsäureester eingebaut. Zur Erzielung hoher Vernetzungsdichten müssen relativ große Mengen hydroxyfunktioneller Monomere eingebaut werden, wodurch die Variationsbreite der übrigen Monomeren eingeschränkt wird und außerdem relativ teure Produkte erhalten werden.

Polyimide können z. B. aus Bisanhydriden wie Pyromellithsäureanhydrid und aus Diaminen hergestellt werden. Sie zeichnen sich unter anderem durch hervorragende elektrische Isoliereigenschaften und hohe Thermostabilität bei Dauerbelastung aus. Ein gravierender Nachteil der technisch verwendbaren Polyimide ist ihre schlechte Löslichkeit. Es sind große Mengen an physiologisch nicht unbedenklichen Lösemitteln wie z. B. Dimethylacetamid erforderlich.

Durch die verwendeten Lösungsmittel kann die Wirtschaftlichkeit der aus den Bindemitteln hergestellten Beschichtungssysteme erheblich beeinträchtigt werden, da die Lösungsmittel nicht mit in die Überzüge eingebaut werden, sondern zusätzlich z. B. durch eine Nachverbrennung beseitigt werden müssen, um die Belastung der Umwelt soweit wie möglich zu verringern.

Wäßrige Anstrichsysteme auf Basis von wasserverdünnbaren bzw. -löslichen Bindemitteln haben demgegenüber den Vorteil, daß sie relativ geringe Mengen organischer Lösemittel enthalten und somit keine aufwendige Absorptions- oder Verbrennungsanlagen erfordern.

Aufgabe der Erfindung war die Bereitstellung von hydroxyfunktionellen Copolymerisaten mit Imidstruktureinheiten in in Wasser gelöster oder dispergierter Form, die einfach herstellbar und aufgrund einer innerhalb weiter Grenzen variablen Zusammensetzung für vielfältige Anwendungsbereiche, z. B. in oder als wäßrige Beschichtungsmittel, Dichtmassen oder Klebstoffe geeignet sind.

Die Aufgabe konnte überraschenderweise dadurch gelöst werden, daß spezielle anhydrid- und gegebenenfalls carboxylfunktionelle Copolymerisate durch Reaktion mit geeigneten Aminoalkoholen und gegebenenfalls Aminocarbonsäuren zu nichtvernetzten, nach mindestens teilweiser Neutralisation der Carboxylgruppen wasserverdünnbaren, hydroxyfunktionellen Copolymerisaten mit Imidstruktureinheiten modifiziert und so in Wasser gelöst oder dispergiert werden.

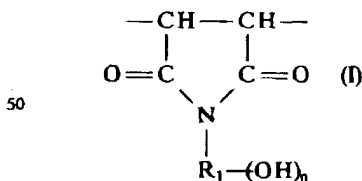
Dies ist überraschend, da anhydridfunktionelle Copolymere bekanntlich mit Aminoalkoholen zu vernetzen, unlöslichen Produkten abreagieren. Die Vernetzung wird dadurch verursacht, daß Anhydride sehr schnell mit Amino- und auch mit Hydroxygruppen unter Ausbildung von Amid- bzw. Esterbindungen abreagieren.

Dieses Reaktionsprinzip wird z. B. in der EP-A-48 128 beschrieben, um 2-Komponentenbindemittel herzustellen, die nach dem Vermischen der Einzel-Komponente rasch zu vernetzten Produkten aushärten.

Gegenstand der Erfindung sind wäßrige Lösungen oder Dispersionen von hydroxyfunktionellen Copolymerisaten mit Imidstruktureinheiten, dadurch gekennzeichnet, daß in den Copolymerisaten pro 100 Gew.-Teilen

a) 1–70 Gew.-Teile an chemisch eingebauten Struktureinheiten I

45

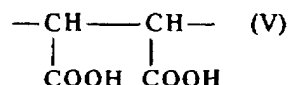
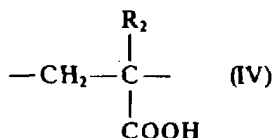
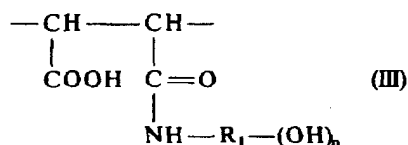
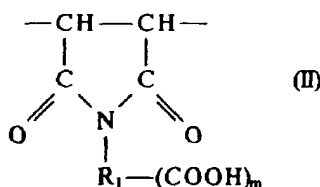


55

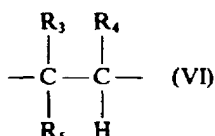
b) insgesamt 2–25 Gew.-Teile an chemisch eingebauten, zumindest teilweise in neutralisierter Form vorliegenden Struktureinheiten II und/oder III und/oder IV und/oder V

60

65

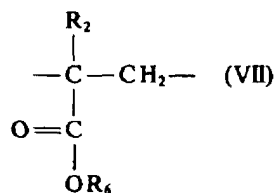


c) 1—75 Gew.-Teile an chemisch eingebauten Struktureinheiten der Formel (VI)



sowie

d) 15—95 Gew.-Teile an chemisch eingebauten Struktureinheiten (VII)



e) 0—15, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-Teilen an anderen, von mehrfach olefinisch ungesättigten Monomeren herrührenden Struktureinheiten

vorliegen, wobei die Summe der genannten Gewichtsteile 100 beträgt, und wobei

n für 1, 2 oder 3 steht,

m für 1 oder 2 steht,

R<sub>1</sub> für aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen steht, die ein oder mehrere Heteroatome aus der Gruppe bestehend aus Sauerstoff und Stickstoff in Form von z. B. Ether-, Ester-, Amid-, Imid-, Urethan-, Harnstoff-, Keto-, Nitrilgruppen und darüber hinaus auch Fluor und Chlor enthalten können,

R<sub>2</sub> für Wasserstoff oder eine Methylgruppe steht,

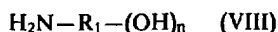
R<sub>3</sub> für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen, einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest von 7 bis 18 Kohlenstoffatomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, Chlor, Fluor, eine Nitrilgruppe oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen steht, der ein oder mehrere Heteroatome aus der Gruppe bestehend aus Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff in Form von Ether-, Ester-, Amid-, Urethan-, Harnstoff-, Thioester-, Thioether-, Oxiran-, Keton-, Lactam- oder Lactongruppen enthält,

R<sub>4</sub> für Wasserstoff, oder zusammen mit R<sub>3</sub> und den beiden C-Atomen der Struktureinheiten VI für einen cycloaliphatischen Rest steht,

R<sub>5</sub> für Wasserstoff, eine Methyl- oder Ethylgruppe oder für Chlor oder Fluor steht,

R<sub>6</sub> für einen aliphatischen oder cycloaliphatischen gegebenenfalls Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff als Heteroatom enthaltenden Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung dieser wäßrigen Lösungen oder Dispersionen von hydroxyfunktionellen Copolymerisaten mit Imistrukturereinheiten, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man den hydroxyfunktionellen Copolymerisaten entsprechende, anhydrid- und gegebenenfalls carboxylfunktionelle Copolymerisate mit Aminoalkoholen der Formel VIII



und gegebenenfalls mit Aminocarbonsäuren der Formel IX



- 5 wobei  $\text{R}_1$ ,  $n$  und  $m$  die oben genannte Bedeutung haben, unter Einhaltung eines Äquivalentverhältnisses von Aminogruppen zur Anhydridgruppen von 0,8 : 1 bis 2 : 1 unter Imidbildung bei 100 bis 200°C zur Reaktion bringt, gleichzeitig und/oder anschließend das Reaktionswasser azeotrop abdestilliert, die Polymerlösung nach und/oder unter gleichzeitiger, mindestens teilweiser Neutralisation der Carboxylgruppen in Wasser löst oder dispergiert und dann gegebenenfalls noch vorliegendes organisches Lösungsmittel teilweise oder ganz azeotrop abdestilliert.

10 Gegenstand der Erfindung ist auch eine weitere Ausbildung dieses Verfahrens, welche dadurch gekennzeichnet ist, daß man die durch Umsetzung der anhydrid- und gegebenenfalls carboxylfunktionellen Copolymerisate mit den Aminoalkoholen und gegebenenfalls Aminocarbonsäuren erhaltenen hydroxyfunktionellen Polyimidcopolymerisate vor dem Lösen oder Dispergieren durch Umsetzung mit 0,05 bis 5 Mol an Lactonen pro Mol an in den Polyimidcopolymerisaten vorliegenden Hydroxylgruppen unter ringöffnender Esterbildung modifiziert.

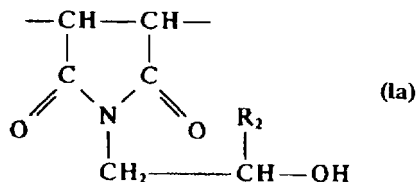
15 Gegenstand der Erfindung ist schließlich auch die Verwendung der erfindungsgemäßen wäßrigen Lösungen oder Dispersionen zur Herstellung von Beschichtungsmitteln, Dichtmassen oder Klebstoffen.

In den bevorzugten erfindungsgemäßen Lösungen bzw. Dispersionen liegen solche hydroxyfunktionelle Copolymerisate vor, in denen pro 100 Gew.-Teilen

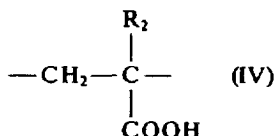
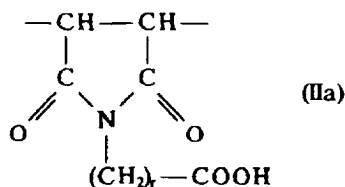
- 20 a) 8—35 Gew.-Teile an chemisch eingebauten Struktureinheiten I  
 b) insgesamt 3—15 Gew.-Teile an chemisch eingebauten, zumindest teilweise in neutralisierter Form vorliegenden Struktureinheiten II und/oder III und/oder IV und/oder V,  
 c) 5—50 Gew.-Teile an chemisch eingebauten Struktureinheiten VI sowie  
 25 d) 20—80 Gew.-Teile an chemisch eingebauten Struktureinheiten VII  
 vorliegen, wobei die Summe dieser Gewichtsteile 100 ergibt und wobei  
 $n$  für 1, 2 oder 3 steht,  
 $m$  für 1 steht,  
 $\text{R}_1$  für einen aliphatischen, gegebenenfalls Estergruppen aufweisenden Kohlenwasserstoffrest mit insgesamt 2 bis 12 Kohlenstoffatomen steht,  
 30  $\text{R}_2$  für Wasserstoff oder eine Methylgruppe steht,  
 $\text{R}_3$  für einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest steht,  
 $\text{R}_4$  für Wasserstoff steht,  
 $\text{R}_5$  für Wasserstoff oder eine Methylgruppe steht,  
 35  $\text{R}_6$  für einen aliphatischen, gegebenenfalls Sauerstoff als Heteroatom enthaltenden Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen steht.

Unter den bevorzugten erfindungsgemäßen Lösungen oder Dispersionen sind jene besonders bevorzugt, deren hydroxyfunktionelle Copolymerisate pro 100 Gew.-Teilen

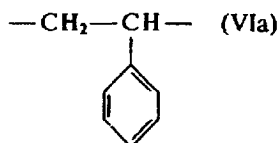
- 40 a) 8—35 Gew.-Teile an chemisch eingebauten Struktureinheiten der Formel Ia



- b) 3—15 Gew.-Teile an chemisch eingebauten, zumindest teilweise in neutralisierter Form vorliegenden Struktureinheiten der Formeln IIa und/oder IV



c) 5—50 Gew.-Teile an chemisch eingebauten Struktureinheiten VIa



sowie

b) 20—80 Gew.-Teile an chemisch eingebauten Struktureinheiten der oben genannten Formel VII vorliegen, wobei

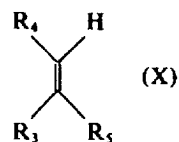
R<sub>2</sub> und R<sub>6</sub> die zuletzt genannte Bedeutung haben und r für eine ganze Zahl von 2 bis 12 steht.

Die in den erfindungsgemäßen Lösungen oder Dispersionen vorliegenden hydroxyfunktionellen Copolymerisate weisen im allgemeinen ein als Zahlenmittel bestimmtes, nach der Gelpermeationschromatographie mittels geeichter Polystyrole ermittelbares Molekulargewicht M<sub>n</sub> von 500 bis 30.000, vorzugsweise 1.700 bis 15.000 und besonders bevorzugt von 2.600 bis 10.000 bei Säurezahlen von 15 bis 125, vorzugsweise von 25 bis 75 und einen Hydroxylgruppengehalt von 0,1 bis 25, vorzugsweise 0,5 bis 6 Gew.-% auf. Im allgemeinen liegen 10 bis 100%, vorzugsweise 30 bis 80% der chemisch eingebauten Carboxylgruppen in mit einer Base neutralisierter Form, d. h. als Carboxylatgruppen vor. Die gemachten Angaben bezüglich der Säurezahl beziehen sich sowohl auf unneutralisierte als auch auf neutralisierte Carboxylgruppen.

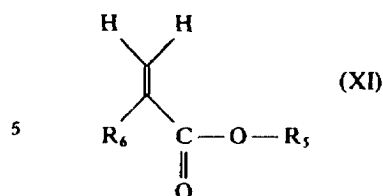
Die den hydroxyfunktionellen Copolymerisaten zugrundeliegenden anhydrid- und gegebenenfalls carboxylfunktionellen Copolymerisate weisen ein Molekulargewicht auf, welches dem genannten Molekulargewicht der hydroxyfunktionellen Copolymerisate abzüglich dem Molekulargewicht der bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in die anhydridfunktionellen Copolymerisate eingebauten Ausgangsmaterialien entspricht. Das Anhydridäquivalentverhältnis der beim erfindungsgemäßen Verfahren als Ausgangsmaterialien einzusetzenden anhydridfunktionellen Copolymerisate (Menge in "g" die 1 Mol Anhydridgruppen enthält) liegt bei 196—9.800, vorzugsweise 245 bis 1.960. Die anhydrid- und gegebenenfalls carboxylfunktionellen Ausgangsmaterialien werden in an sich bekannter Weise durch eine radikalisch initiierte Copolymerisation, vorzugsweise in Anwesenheit von organischen Lösungsmitteln hergestellt. Als Polymerisationsmedium sind sämtliche in der Lackindustrie gebräuchlichen Lösungsmittel geeignet, die unter den Polymerisationsbedingungen gegenüber den Monomeren und den Copolymerisaten inert sind.

Die anhydridfunktionellen Copolymerisate werden im allgemeinen durch Copolymerisation folgender Monomere hergestellt (die Angaben in "Gew.-Teilen" beziehen sich jeweils auf 100 Gew.-Teile Monomerenmischung, d. h. die Summe der Gewichtsteile ergibt jeweils 100):

- a) 1—40, bevorzugt 3—18 Gew.-Teilen anhydridfunktioneller Monomere,  
b) 1—75, bevorzugt 5—50 Gew.-Teile Monomere der Formel X



- c) 15—95, bevorzugt 20—80 Gew.-Teile Monomere der Formel XI



10 d) 0—15, bevorzugt 0—5 Gew.-Teile mehrfachfunktionelle Monomere, die 2 oder mehr copolymerisierbare, ungesättigte Bindungen enthalten,  
e) 0—20, vorzugsweise 0—10 Gew.-Teile carboxylfunktionelle Monomere.

15 Geeignete bzw. bevorzugte Monomere a) sind Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, wobei Maleinsäureanhydrid besonders bevorzugt ist.

Geeignete bzw. bevorzugte Monomere b) sind z. B. Styrol, Vinyltoluol,  $\alpha$ -Methylstyrol,  $\alpha$ -Ethylstyrol, kernsubstituierte, gegebenenfalls Isomerengemische darstellende Diethylstyrole, Isopropylstyrole, Butylstyrole und Methoxystyrole, Ethylvinylether, n-Propylvinylether, Isopropylvinylether, n-Butylvinylether, Isobutylvinylether, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, 1-Octen, 1-Decen, 1-Hexen, 2-Methyl-1-hepten, 2,4,4-Trimethyl-1-penten, 1-Nonen, 1-Dodecen, 1-Tridecen, 1-Tetradecen, Vinylcyclohexen, Cycloocten, Cyclohexen und beliebige Gemische dieser Monomeren, wobei Styrol besonders bevorzugt ist.

Geeignete bzw. bevorzugte Monomere c) sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, iso-Butylacrylat, iso-Butylmethacrylat, tert.-Butylacrylat, tert.-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Octylacrylat, Octylmethacrylat, Laurylacrylat, Laurylmethacrylat, Dodecylacrylat, Dodecylmethacrylat, Cyclohexylacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Benzylacrylat, Benzylmethacrylat, 4-tert.-Butylcyclohexylacrylat, 4-tert.-Butylcyclohexylmethacrylat, 3-Cyclohexylpropyl-1-methacrylat, 3-Methoxybutylacrylat, 3-Methoxybutylmethacrylat, 2-Phenylethylacrylat, 2-Phenylethylmethacrylat, 2,2,3,3-Tetrafluorpropylmethacrylat, Tetrahydrofurfuryl-2-acrylat, Tetrahydrofurfuryl-2-methacrylat und beliebige Gemische dieser Monomeren, wobei Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, n-Butylmethacrylat und 2-Ethylhexylacrylat besonders geeignet sind.

Geeignete bzw. bevorzugte Monomere d) sind z. B. Hexandiolbisacrylsäureester, Trimethylolpropantrisacrylsäureester, Pentaerythrittrisacrylsäureester, Neopentylglykolbisacrylsäureester, Divinylbenzol.

Geeignete bzw. bevorzugte Monomere e) sind z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure.

35 Geeignete Lösungsmittel zur Durchführung der Copolymerisation und des erfindungsgemäßen Verfahrens sind beispielsweise Ester wie Butylacetat, Isopropylacetat, Isobutylacetat, sec.-Butylacetat, Amylacetat, Hexylacetat, Ethylpropionat, Butylpropionat, Isobutylisobutyrat, Methylglykolacetat, Ethylglykolacetat, Butylglykolacetat, Ethoxypropylacetat, Ethyldiglykolacetat, Methylglykolacetat, Butyldiglykolacetat, Butyrolacton, Propylenglykoldimethyletheracetat, Oxohexylacetat, (<sup>®</sup>Exxate 600), Oxohexylacetat (<sup>®</sup>Exxate 700), z. B. Ether wie Dibutylether, Dimethyldiglykol, Kohlenwasserstoffe wie Benzin, Terpentinöl, Solventnaphta, Terpene, Octan, Cyclohexan, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Ketone wie Aceton, Methylisobutylketon, Diethylketon, Cyclohexanon, Methylcyclohexanon oder beliebige Gemische derartiger Lösemittel.

Bevorzugt sind solche Lösemittel, deren Siedepunkt bei Normalbedingungen  $\geq 110^\circ\text{C}$  beträgt und solche Lösemittel, die mit Wasser ein Azeotrop bilden wie z. B. Xylol, Butylacetat, Solvent Naphta, Oxohexylacetat.

Die Copolymerisation wird üblicherweise bei Festgehalten von 30 bis 95 Gew.-% durchgeführt.

45 Im allgemeinen wird ein Teil oder die Gesamtmenge an Lösungsmittel im Reaktionsgefäß vorgelegt und Monomerenmischung, Initiator und gegebenenfalls ein Teil des Lösungsmittels kontinuierlich zudosiert. Nach beendeter Zugabe wird noch einige Zeit nachgerührt. Die Polymerisation wird nach einem Monomerenumsatz von mehr als 96%, bevorzugt mehr als 99% beendet. Gegebenenfalls ist es erforderlich durch nachträgliche Zugabe von geringen Initiator Mengen eine Nachaktivierung vorzunehmen, um den gewünschten Monomerenumsatz zu erreichen. Bei bestimmten Monomerenangabenszusammensetzungen ist es möglich, daß nach der Polymerisation größere Mengen an Restmonomeren im Copolymerisat enthalten sind. Aus Kostengründen und für den Fall, daß sich dies auf den gewünschten Anwendungszweck bzw. auf das Eigenschaftsniveau störend auswirken sollte, ist es vorteilhaft, diesen Restmonomerengehalt entweder durch Destillation oder durch Nachaktivieren mit Initiator zu reduzieren.

Es ist auch möglich, einen Teil der anhydridfunktionellen Monomeren mit dem Lösungsmittel vorzulegen, oder das anhydridfunktionelle Monomer schneller als die anderen Monomeren zuzutropfen. Diese geänderten Herstellverfahren können in gewissen Fällen die Verträglichkeit bzw. andere Eigenschaften der Bindemittel verbessern.

60 Der Monomerenumsatz wird durch eine Bestimmung des Festgehaltes der Reaktionsmischung ermittelt und durch eine gaschromatographische Restmonomerenanalyse überprüft.

Vorzugsweise werden solche Radikalbildner eingesetzt, die für die bei der Polymerisationsreaktion im allgemeinen eingehaltenen Reaktionstemperaturen von 60 bis  $180^\circ\text{C}$  geeignet sind, wie organische Peroxide, z. B.: Dibenzoylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, Dilaurylperoxid, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperoxymaleinat, tert.-Butylperoxybenzoat, Dicumylperoxid, Didecanoylperoxid wie Azoverbindungen, z. B. 2,2'-Azobis-(2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azobis-(isobutyronitril), 2,2'-Azobis-(2,3-dimethylbutyronitril), 1,1'-Azobis-(1-cyclohexannitril).

Die Initiatoren können in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf Gesamtmonomere, eingesetzt werden.

Gegebenenfalls können molekulargewichtsregelnde Substanzen, wie n-Dodecylmercaptan, tert.-Dodecylmercaptan usw. in Mengen von 0 bis 5 Gew.-% eingesetzt werden.

Ein erfindungswesentlicher Punkt besteht nun darin, die in den Copolymerisaten vorliegenden Anhydridgruppen in Imidgruppen zu überführen. Dies geschieht vorzugsweise in 25 bis 85%iger organischer Lösung durch Umsetzung mit Aminoalkoholen der bereits oben genannten allgemeinen Formel VIII und gegebenenfalls Aminocarbonsäuren der ebenfalls bereits oben genannten allgemeinen Formel IX.

Der Begriff "Aminoalkohole" soll im Rahmen der Erfindung auch Aminophenole ( $R_1$  = aromatischer Kohlenwasserstoffrest). Die "Aminoalkohole" weisen ein berechnetes Molekulargewicht von 61—500 auf und enthalten neben einer primären Aminogruppe mindestens eine, vorzugsweise jedoch höchstens 3, besonders bevorzugt ebenfalls eine Hydroxylgruppe pro Molekül.

Geeignete Aminoalkohole sind z. B.: 2-Aminoethanol, 1-Aminoethanol, 3-Amino-1-propanol, 2-Amino-1-propanol, 1-Amino-2-propanol, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol, 2-Amino-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol, 2-(2-Amino-ethoxy)ethanol, 2-Amino-1-butanol, 4-Amino-1-butanol, 1-Amino-2-butanol, 1-Amino-3-butanol, 3-Amino-1-butanol, 2-Amino-1-cyclohexanol, 3-Amino-1-cyclohexanol, 4-Amino-1-cyclohexanol, 2-Amino-1-(hydroxymethyl)cyclopentan, Galactosamin, 2-Amino-1-hexanol, 6-Amino-1-hexanol, 2-Amino-1-phenylethanol, 2-Amino-3-methyl-1-butanol, 1-(Aminomethyl)-cyclohexanol, Noradrenalin, 6-Amino-2-methyl-2-heptanol, Norphenylephedrin, Norpseudoephedrin, 2-Amino-3-methyl-1-pentanol, 2-Amino-4-methyl-1-pentanol, (5-Hydroxy-1,3,3-trimethyl-1-cyclohexylmethyl)-amin, 2-(Aminomethyl)-3,3,5-triethylcyclopentanol, 2-Amino-1-pentanol, 5-Amino-1-pentanol, 2-Amino-2-phenylethanol, 2-Amino-1-phenyl-1,3-propandiol, 2-Amino-1-phenyl-propanol-1, 2-Amino-3-phenyl-propandiol-1, 1-Amino-2,3-propandiol, 2-Amino-1,3-propandiol, 2-Amino-1,3-propandiol, 3,4-Dihydroxynorephedrin, 4-Aminophenol, 2-(4-Aminophenoxy)ethanol, 4-Aminobenzylalkohol, 3-Aminobenzylalkohol, 2-Aminobenzylalkohol, 2-Amino-9-fluorenol, 1-Amino-3-hydroxypyridin, 2-Amino-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-ethanol, 1-Amino-2-naphtol, 1-Amino-4-naphtol, 1-Amino-7-naphtol, 2-Amino-3-naphtol, 2-Amino-1-(4-nitrophenyl)-1,3-propandiol, 1-(3-Aminophenyl)-ethanol, 2-(2-Aminophenyl)-ethanol, 2-(4-Aminophenyl)-ethanol, 2-((3-Aminopropyl)-methyl-amino)-ethanol oder deren Gemische.

Die bevorzugten Aminoalkohole sind solche der oben genannten allgemeinen Formel VIII, für welche  $R_1$  für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 13 Kohlenstoffatomen steht und n für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht.

Die besonders bevorzugten Aminoalkohole sind solche der allgemeinen Formel VIII, für welche  $R_1$  für einen Ethylen- oder 1,2-Propylenrest steht und n für 1 steht, wobei die Hydroxylgruppe mit dem sekundären Kohlenstoffatom verbunden ist.

Besonders bevorzugte Aminoalkohole sind demzufolge Aminethanol und 1-Amino-2-propanol.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ohne Mitverwendung von Aminocarbonsäuren IX werden anhydridfunktionelle Copolymerisate und Aminoalkohole im allgemeinen in solchen Mengen eingesetzt, daß auf jede Anhydridgruppe 0,8—2,0, vorzugsweise 1,0—1,5 und besonders bevorzugt 1,0—1,1 Aminogruppen des Aminoalkohols entfallen.

Geeignete Lösungsmittel für die Imidisierungsreaktion sind z. B. die bei der Herstellung der anhydridfunktionellen Copolymerisate bevorzugt verwendeten Lösungsmittel.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann beispielsweise so durchgeführt werden, daß man die Aminoalkohol-Komponente, gegebenenfalls zusammen mit geeigneten Lösemitteln vorgelegt, auf Temperaturen  $\geq 100^\circ\text{C}$  erhitzt und dann bei Temperaturen von 100 bis  $200^\circ\text{C}$ , bevorzugt bei 120 bis  $148^\circ\text{C}$  gelöste anhydridfunktionelle Copolymerisate zudosiert. Dabei kann die Reaktionsführung so gewählt werden, daß parallel zur Zugabe des Polymerisats das Reaktionswasser am Wasserabscheider azeotrop abdestilliert wird. Nach einer Verfahrensvariante kann auch zunächst die ganze Menge anhydridfunktionelles Copolymerisat zugegeben und im Anschluß daran das Reaktionswasser abgespalten werden.

Die Wasserabsplattung wird bei 100 bis  $200^\circ\text{C}$ , bevorzugt bei 120 bis  $148^\circ\text{C}$  solange durchgeführt, bis entweder die theoretische Wassermenge abgespalten ist, oder kein Wasser mehr abgespalten wird.

Beim Vermischen von anhydridfunktionellen Copolymerisaten und Aminoalkoholen können in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen hochviskose Zwischenprodukte entstehen, insbesondere dann, wenn anhydridfunktionelle Copolymerisate mit hohem Molekulargewicht und/oder hohem Anhydridäquivalentgewicht eingesetzt werden. In diesen Fällen kann es angebracht sein, durch geeignete Verfahrensvarianten, beispielsweise durch Arbeiten bei einer niedrigen Konzentration der Reaktionslösung, diesen Viskositätsanstieg unter Kontrolle zu halten. Im Verlaufe der Umsetzung fällt die Viskosität wieder auf niedrigeres Niveau ab.

Bei bestimmten Copolymerisaten und der Verwendung eines Überschusses an Aminoalkohol kann auch das anhydridfunktionelle Polymerisat vorgelegt und der Aminoalkohol zudosiert werden. Ob ein Copolymerisat dafür geeignet ist, muß durch einen Vorversuch geprüft werden, da bei diesen Verfahrensvarianten unter ungünstigen Bedingungen Gelteilchen gebildet werden können.

Nach Abschluß der Imidisierungsreaktion kann, falls erforderlich, überschüssiger Aminoalkohol, bevorzugt azeotrop mit einem geeigneten Lösemittel, durch kurzes Andestillieren aus dem Endprodukt entfernt werden.

Bei der Imidisierungsreaktion können z. B. zur Reduzierung von Verfärbungsreaktionen geringe Mengen an Stabilisatoren wie z. B. Triphenylphosphit, phosphorige Säure, Dicyclopentadien, Antracen, Isopren zugesetzt werden.

Die zur Erzielung der Wasserverdünnbarkeit erforderlichen Carboxylgruppen können auf unterschiedliche Art und Weise in das Polymer eingebaut bzw. erzeugt werden. Eine Möglichkeit besteht in der bereits oben angesprochenen Mitverwendung von carboxylfunktionellen Monomeren e) bei der Herstellung der anhydridfunktionellen Copolymerisate (Einbau von Struktureinheiten IV bzw. V). Eine weitere Möglichkeit besteht in einer hydrolytischen Ringöffnung eines Teils der im Copolymerisat vorliegenden Andridgruppen. Dies kann

beispielsweise durch Umsetzung mit einer berechneten Menge an Wasser bei 60 bis 100°C, gegebenenfalls in Anwesenheit einer katalytischen Menge eines tertiären Amins (z. B. 0,01—0,3 Gew.-%) wie z. B. Triethylamin oder Triethylendiamin, erfolgen (Einbau von Struktureinheiten V). Eine weitere Möglichkeit besteht in der bereits oben angesprochenen Mitverwendung von Aminocarbonsäuren IX bei der Imidierungsreaktion, wobei

5 Geeignete Aminocarbonsäuren sind z. B. Aminoessigsäure, 2-Aminopropansäure, 3-Aminopropansäure, 4-Aminobutansäure, 5-Aminopentansäure, 6-Aminohexansäure, 5-Aminohexansäure, 8-Aminooctansäure, 10-Aminodecansäure, 4-Aminobenzoessäure, 1-Aminocyclohexancarbonsäure oder Mischungen dieser oder anderer Aminocarbonsäuren.

10 Zu den bevorzugten Aminocarbonsäuren IX gehören solche, für welche  $R_1$  für einen aliphatischen, vorzugsweise linearen Kohlenwasserstoffrest mit 2—12 Kohlenstoffatomen steht und  $m$  1 oder 2, vorzugsweise 1, bedeutet.

Demzufolge gehören die beispielhaft genannten aliphatischen Monoamino-monocarbonsäuren mit endständigen Amino- bzw. Carboxylgruppen zu den besonders bevorzugten Aminocarbonsäuren.

15 Falls die Carboxylgruppen zumindest teilweise durch Mitverwendung von Aminocarbonsäuren in die Copolymerisate eingebaut werden sollen, muß natürlich dafür Sorge getragen werden, daß für die Aminogruppen der Aminocarbonsäuren eine ausreichend hohe Konzentration an Anhydridgruppen zur Verfügung steht. Dies kann beispielsweise dadurch sichergestellt werden, daß die Modifizierung der anhydridfunktionellen Copolymerisate mit den Aminocarbonsäuren vor der Modifizierung mit den Aminoalkoholen unter Einhaltung eines hohen

20 Überschusses an Säureanhydridgruppen zu Aminogruppen der Aminocarbonsäuren durchgeführt wird, oder, bei gleichzeitigem Einsatz der Aminoalkohole und der Aminocarbonsäuren dadurch, daß auf ein Überschuß an Aminogruppen gegenüber Säureanhydridgruppen weitgehend verzichtet wird.

Eine weitere, weniger bevorzugte Möglichkeit Carboxylgruppen in das Polymer einzuführen, ist eine unvollständige Imidierungsreaktion bei der Umsetzung von Anhydridgruppen mit den Aminoalkoholen, dabei entstehen

25 Solche Struktureinheiten werden z. B. erhalten, wenn man die Imidierungsreaktion vor dem Abspalten der theoretischen Wassermenge abbricht.

Wie bereits ausgeführt, wird die Menge der nach diesen Methoden in die Copolymerisate eingebauten Carboxylgruppen so bemessen, daß die Polymerisate, bezogen auf 100%iges Harz, Säurezahlen von 15—125, vorzugsweise von 20—75 aufweisen.

30 Gemäß einer weiteren Ausbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die hydroxyfunktionellen Copolymerisate vor dem Lösen bzw. Dispergieren in Wasser durch Umsetzung mit Lactonen unter Lactonringöffnung und Kettenverlängerung modifiziert.

Geeignete Lactone sind z. B. solche, die 3 bis 15 Kohlenstoffatome im Ring enthalten, wo die Ringe auch verschiedene Substituenten aufweisen können. Bevorzugte Lactone sind gamma-Butyrolacton, delta-Valerolacton, epsilon-Caprolacton, beta-Hydroxy-beta-methyl-delta-Valerolacton.

Die Lactone können in Mengen von 0,05—5,0 Mol, bevorzugt 0,25—2,5 Mol Lacton pro Mol Hydroxylgruppen im Polyimidcopolymerisat eingesetzt werden. Die Umsetzung erfolgt z. B. bei 100—150°C während 0,5 bis 5

Stunden, wobei gegebenenfalls geeignete Katalysatoren wie z. B. para-Toluolsulfonsäure, Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndilaurat in Mengen von 0,01 bis 1,0% zugesetzt werden können.

Die Modifizierungsreaktion mit den Lactonen kann selbstverständlich auch in Gegenwart der bereits beispielhaft genannten Lösungsmittel durchgeführt werden.

Der nächste Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, die im allgemeinen in organischen Lösungsmitteln der oben beispielhaft genannten Art gelösten hydroxyfunktionellen Copolymerisate, gegebenenfalls nach erfolgter Lactonmodifizierung, durch Zugabe eines Neutralisationsmittels zu neutralisieren und in Wasser zu lösen bzw. dispergieren. Das Neutralisationsmittel wird dabei in solchen Mengen eingesetzt, daß 20—100, vorzugsweise 35—80% der vorliegenden Carboxylgruppen neutralisiert werden. Die Neutralisation kann vor der Wasserzugabe oder auch gleichzeitig mit der Wasserzugabe unter Verwendung von wäßrigen Lösungen des Neutralisationsmittels erfolgen. Gewünschtenfalls können den Lösungen der Copolymerisate vor der Neutralisation auch noch weitere Lösungsmittel wie z. B. N-Methylpyrrolidon, N,N'-Dimethylpropylenharnstoff, Ethanol, Propanol, Butanol, Pentanol, Hexanol, Methoxybutanol, Diacetanalkohol, Methylglykol, Ethylglykol, Butylglykol, Methylglykol, Ethylglykol, Butylglykol, Propylenglykolmonomethylether, Methoxypropanol, N-Methylcaprolacton oder N,N'-Dimethylimidazolidinon zugegeben werden.

Geeignete Neutralisationsmittel können z. B. sein: Ammoniak, Triethylamin, Diethanolamin, Methyl-diethanolamin, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, Dimethylethanolamin, N-Methylmorpholin, Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid.

Die Frage, ob es sich bei den wäßrigen Systemen um (gegebenenfalls kolloidale) Lösungen oder um Dispersionen handelt hängt vom Molekulargewicht der gelösten bzw. dispergierten Teilchen und insbesondere von ihrem Gehalt an Carboxylatgruppen ab. Vorzugsweise handelt es sich bei den wäßrigen Systemen um Dispersionen.

60 Im Anschluß an den Löse- bzw. Dispergierschritt wird im allgemeinen das vorliegende organische Lösungsmittel, vorzugsweise azeotrop mit Wasser, abdestilliert. Durch einen Inertgasstrom (z. B.  $N_2$ ) bzw. durch Anlegen eines leichten Vakuums kann der Destillationsschritt beschleunigt werden. Im allgemeinen wird solange destilliert, bis kein azeotropes Gemisch mehr gebildet wird. Durch Wasserzugabe bzw. Zugabe von weiteren Neutralisationsmitteln wird die wäßrige Lösung bzw. Dispersion auf eine gebrauchsfertige Viskosität verdünnt. Im allgemeinen wird die Gesamtmenge des verwendeten Wassers so gewählt, daß letztendlich 20—45-gew.-%ige Lösungen oder Dispersionen der Copolymerisate resultieren.

Die so hergestellten erfindungsgemäßen Lösungen oder Dispersionen können mit geeigneten, gegenüber Hydroxylgruppen reaktiven Vernetzerharzen zu gebrauchsfertigen Bindemittelgemischen kombiniert werden.



Diese Bindemittelgemische bestehen im allgemeinen, bezogen auf Feststoff, aus

- a) 30—98, vorzugsweise 60—95 Gew.-Teilen erfindungsgemäßen, hydroxylfunktionellen Polyimidcopolymerisaten und
- b) 2—70, vorzugsweise 5—40 Gew.-Teilen eines oder mehrerer Vernetzerharze.

Die Vernetzerharze b) können wasserverdünnbare bzw. -dispergierbare Substanzen darstellen, es ist jedoch auch möglich, als Vernetzerharze hydrophobe, für sich allein im Wasser nicht dispergierbare Substanzen einzusetzen, da die Harze a) die Funktion eines Emulgators für die Vernetzerharze b) übernehmen können.

Geeignete Vernetzerharze b) sind beispielsweise wasserverdünnbare bzw. -dispergierbare Melamin- bzw. Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, wie sie z. B. bei D. H. Solomon, The Chemistry of Organic Filmformers, S. 235 ff, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1967, beschrieben sind. Die Melaminharze können jedoch auch ganz oder teilweise durch andere vernetzende Aminoplaste, wie sie z. B. in "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl), Bd. 14/2, Teil 2, 4. Auflage, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1963, S. 319 ff, beschrieben sind, ersetzt werden.

Ebenfalls geeignete Vernetzerharze sind blockierte Polyisocyanate, beispielsweise auf Basis von Isophorondiiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, Bis-(4-isocyanato-cyclohexyl)-methan, 2,4-Diisocyanato-1-methylbenzol, Bis-(4-isocyanatophenyl)-propan, Tris-(4-isocyanatophenyl)-methan, oder auf Basis von Lackpolyisocyanaten wie Biuretgruppen aufweisenden Polyisocyanaten auf Basis von 1,6-Diisocyanatohexan, Isocyanuratgruppen aufweisenden Polyisocyanaten auf Basis von 1,6-Diisocyanatohexan oder Urethangruppen aufweisenden Lackpolyisocyanaten auf Basis von 2,4- und/oder 2,6-Diisocyanatotoluol oder Isophorondiisocyanat einerseits und niedermolekularen Polyhydroxylverbindungen wie Trimethylolpropan, den isomeren Propandiolen oder Butandiolen oder beliebige Gemische derartiger Polyhydroxylverbindungen andererseits. Geeignete Blockierungsmittel für diese Polyisocyanate sind beispielsweise einwertige Alkohole wie Methanol, Ethanol, Butanol, Hexanol, Cyclohexanol, Benzylalkohol, Oxime wie Acetoxim, Methylethylketoxim, Lactame wie  $\epsilon$ -Caprolactam oder Phenole.

Bevorzugte Vernetzerharze sind Melamin- und Harnstoffharze, insbesondere alkylierte Melamin-Formaldehydharze mit 1—8 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette wie z. B. butylierte und/oder methoxymethylierte Melaminharze.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Lösungen oder Dispersionen bzw. deren Kombinationen mit den beispielhaft genannten Vernetzerharzen können zur Herstellung von Beschichtungsmitteln, Dichtmassen oder Klebstoffen verwendet werden. Bevorzugtes Einsatzgebiet ist die Herstellung von Beschichtungsmitteln. Die wäßrigen Lösungen oder Dispersionen bzw. ihre Kombinationen mit Vernetzerharzen können gegebenenfalls aus der Lacktechnologie übliche Hilfs- und Zusatzmittel enthalten. In Betracht kommen z. B. übliche Pigmente und Füllstoffe, die in Mengen von beispielsweise 30—180 Gew.-%, bezogen auf Bindemittelfeststoff, eingesetzt werden können. Beispielhaft genannt seien Titandioxide, Eisenoxide, Zinkoxide, Calcium- und Magnesiumsilikate, Aluminiumbronze, Ruß, Kalk oder organische Farbstoffe bzw. Pigmente wie Azofarbstoffe, Phthalocyaninkomplexe u. dgl. Auch andere, an sich übliche Zusatzstoffe, wie Antioxidantien, Verlaufshilfsmittel, Antischaummittel, UV-Absorber, Antiabsetzmittel u. dgl. können in den Beschichtungsmitteln auf Basis der erfindungsgemäßen wäßrigen Lösungen oder Dispersionen eingesetzt werden.

Beschichtungsmittel, die als Bindemittel-Kombinationen der oben genannten Art aus erfindungswesentlichen hydroxylfunktionellen Copolymerisaten und Vernetzerharzen enthalten, eignen sich zur Beschichtung beliebiger hitzeresistenter Substrate wie beispielsweise Eisen, Stahl, Aluminium, Titan, Magnesium und andere Metalle, Papier- und Kunststoffolien.

Die Verarbeitung der Beschichtungsmittel kann nach den üblichen Technologien erfolgen. Nach Abdampfen bzw. Verdunsten des Wassers resultieren Beschichtungen, die bei 90 bis 180°C zu hochwertigen Lackfilmen ausgehärtet werden können.

In den nachfolgenden Beispielen beziehen sich alle Prozentangaben auf das Gewicht.

#### Beispiel 1

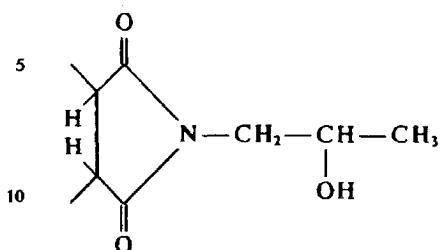
a) In einem 5-l-Reaktionsgefäß mit Rühr-, Kühl- und Heizvorrichtung werden unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre 983 g Solvent Naphta und 983 g Butylacetat vorgelegt und auf 125°C erhitzt. Eine Mischung aus 200 g Maleinsäureanhydrid, 380 g Methylmethacrylat, 600 g Butylacrylat, 140 g Acrylsäure, 400 g 2-Ethylhexylacrylat und 200 g Styrol wird in 3 Stunden und parallel dazu 114 g tert-Butyl-peroktoat (70%ig in einem Kohlenwasserstoffgemisch) in 3 1/2 Stunden zudosiert. Nach weiteren 2 Stunden Nachrührzeit erhält man ein etwa 50%iges carboxyl- und anhydridfunktionelles Copolymerisat mit einem Anhydridäquivalentgewicht von 980 g (100%ig).

b) In einem 5-l-Reaktionsgefäß mit Rühr-, Kühl- und Heizvorrichtung und einem Wasserabscheider werden unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre 151,2 g 1-Amino-2-propanol und 585 g Solvent Naphta vorgelegt und auf 140°C erhitzt. 3600 g der anhydridfunktionellen Copolymerisatlösung werden in 1 Stunde zudosiert. Dann wird für etwa 5 Stunden die Reaktionsmischung bei 140—148°C gehalten und dabei das Reaktionswasser abgespalten.

Anschließend wird die Harzlösung in einem Gemisch aus 60,3 g Dimethylethanolamin und 3700 g Wasser dispergiert, die organischen Lösemittel werden azeotrop abdestilliert und am Ende der Destillation nochmals 900 g Wasser zugegeben.

Man erhält auf diese Weise eine erfindungsgemäße wäßrige Dispersion eines hydroxylfunktionellen Copolymerisats mit einem Feststoffgehalt von 36% und einer Säurezahl des dispergierten Feststoffs von 56 bei einem Neutralisationsgrad der Carboxylgruppen von 39% (Neutralisationsgrad = Prozentsatz der Carboxylgruppen, die unter Neutralisation in Carboxylatgruppen überführt worden sind). Der Festkörper enthält 15% folgender

Struktureinheit:



## Beispiel 2

15

a) In einem 5-l-Reaktionsgefäß mit Rühr-, Kühl- und Heizvorrichtung werden unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre 983 g Solvent Naphta und 983 g Butylacetat vorgelegt und auf 125°C erhitzt. Eine Mischung aus 300 g Maleinsäureanhydrid, 180 g Methylmethacrylat, 500 g Butylacrylat, 140 g Acrylsäure, 500 g 2-Ethylhexylacrylat und 300 g Styrol wird in 3 Stunden und parallel dazu 114 g tert.-Butyl-peroktoat (70%ig in einem Kohlenwasserstoffen) in 3 1/2 Stunden zudosiert. Nach weiteren 2 Stunden Rühren bei 125°C erhält man ein etwa 50%iges carboxyl- und anhydridfunktionelles Copolymerisat mit einem Anhydridäquivalentgewicht von 654 g (100%ig).

20

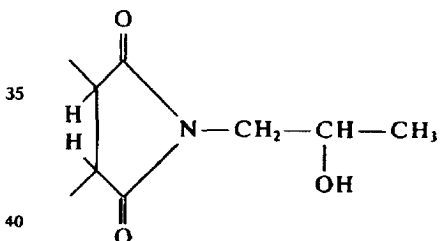
b) In einem 2-l-Reaktionsgefäß mit Rühr-, Kühl- und Heizvorrichtung und einem Wasserabscheider werden 101,2 g 1-Amino-2-propanol und 281 g Solvent Naphta vorgelegt und auf 140°C erhitzt. Bei 140°C werden 1600 g anhydridfunktionelles Copolymerisat 2a) in 2 Stunden zudosiert und die Reaktionsmischung solange am Wasserabscheider erhitzt, bis das Produkt eine Säurezahl von 54 aufweist.

25

Die Harzlösung wird dann in einem Gemisch aus 28,5 g Dimethylethanolamin und 2500 g Wasser dispergiert und das organische Lösemittel azeotrop abdestilliert.

Durch Zugabe von Wasser wird ein Festgehalt der wäßrigen Dispersionen von 37,5% eingestellt. Das Polymer hat eine Säurezahl von 54 (100%ig) bei einem Neutralisationsgrad von 41%. Der dispergierte Festkörper enthält 23% folgender Struktureinheit:

30

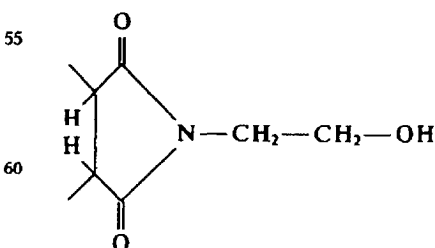


## Beispiel 3

45

In einem 2-l-Reaktionsgefäß mit Rühr-, Kühl- und Heizvorrichtung werden 54,8 Aminoethanol und 245 g Solvent Naphta vorgelegt und auf 140°C erhitzt. Dann werden 1600 g des anhydridfunktionellen Copolymerisats 1a) in einer Stunde zudosiert und die Reaktionsmischung solange am Wasserabscheider erhitzt, bis kein Wasser mehr abgespalten wird. Die Harzlösung wird in einem Gemisch aus 26,8 g Dimethylethanolamin und 1900 g Wasser dispergiert und dann das organische Lösungsmittel azeotrop abdestilliert. Durch Zugabe von Wasser wird ein Festgehalt der wäßrigen Bindemitteldispersion von 36% eingestellt. Das Polymer hat eine Säurezahl von 70 (100%ig) bei einem Neutralisationsgrad von 30%. Der dispergierte Festkörper enthält 14% folgender Struktureinheit:

50



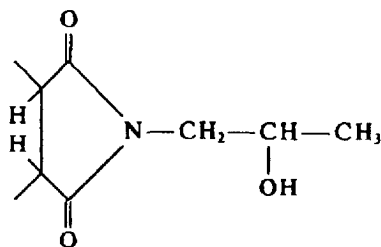
65

## Beispiel 4

a) In einem 5-l-Reaktionsgefäß mit Rühr-, Kühl- und Heizvorrichtung werden unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre 1980 g Xylol auf 120°C erhitzt. Eine Mischung aus 230 g Maleinsäureanhydrid, 1120 g Methylmethacrylat, 300 g 2-Et-

hylhexylacrylat und 300 g Styrol wird in 3 Stunden und parallel dazu 71 g tert.-Butyl-peroktoat (70%ige Lösung in Kohlenwasserstoffen) in 3 1/2 Stunden zudosiert. Anschließend wird 2 Stunden nachgerührt und man erhält ein 50%iges anhydridfunktionelles Copolymerisat mit einem Anhydridäquivalentgewicht von 852 g (100%ig).

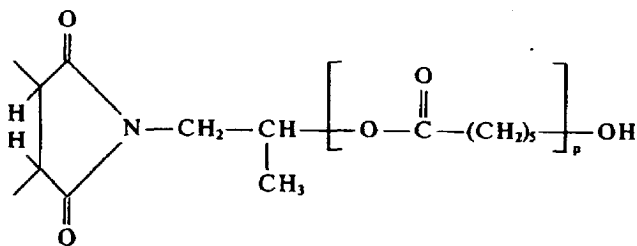
b) In einem 1-l-Reaktionsgefäß mit Rühr-, Kühl- und Heizvorrichtung und einem Wasserabscheider werden 13,8 g 1-Amino-2-propanol, 24,2 g 6-Aminohexansäure und 113,2 g Xylol vorgelegt und auf 132°C erhitzt. 600 g anhydridfunktionelles Copolymerisat 4a) werden in einer Stunde zudosiert und das Reaktionsgemisch solange am Wasserabscheider erhitzt, bis kein Wasser mehr abgespalten wird. Die Harzlösung wird dann in einem Gemisch aus 10,8 g Dimethylethanolamin und 600 g Wasser dispergiert. Das organische Lösemittel wird abdestilliert und die Bindemitteldispersion durch Zugabe von Wasser auf einen Festgehalt von 34% eingestellt. Das Polymer hat eine Säurezahl von 45 bei einem Neutralisationsgrad von 45%. Das dispergierte Polymer enthält etwa 8,5% folgender Struktureinheit:



#### Beispiel 5

a) In einem 1-l-Reaktionsgefäß mit Rühr-, Kühl- und Heizvorrichtung und einem Wasserabscheider werden unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre 16,8 g 1-Amino-2-propanol und 65 g Solvent Naphta vorgelegt und auf 120°C erhitzt. Während 1 Stunde werden dann 400 g des anhydrid- und carboxylfunktionellen Copolymerisats aus Beispiel 1) zudosiert, und die Reaktionsmischung solange erhitzt, bis kein Wasser mehr abgespalten wird. Die Polymerlösung wird dann auf 120°C abgekühlt und mit 23,2 g ε-Caprolacton in Gegenwart von 0,24 g Dibutylzinndilaurat während 3 Stunden zur Reaktion gebracht.

Anschließend wird das Harz in einem Gemisch aus 600 g Wasser und 12 g Dimethylethanolamin dispergiert, das organische Lösemittel abdestilliert und die Polymerdispersion durch Zugabe von Wasser auf einen Festgehalt von 27,5% eingestellt. Das Polymer hat eine Säurezahl von 55 (100%ig) bei einem Neutralisationsgrad von 70%. Der dispergierte Festkörper enthält etwa 23% folgender Struktureinheiten

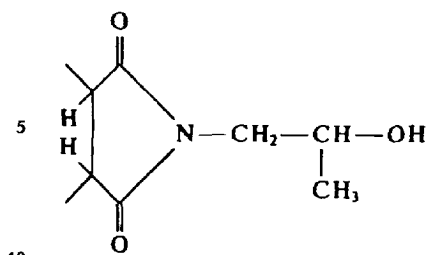


wobei p im statistischen Mittel gleich 1 ist.

#### Beispiel 6

a) In einem 2-l-Reaktionsgefäß mit Rühr-, Kühl- und Heizvorrichtung werden 300 g Oxoheylacetat (\*Exxate 600) auf 140°C erhitzt. Unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre wird eine Mischung aus 160 g Maleinsäureanhydrid, 160 g Methylmethacrylat, 208 g Butylacrylat, 80 g 2-Ethylhexylmethacrylat und 160 g Styrol in 3 Stunden und parallel dazu eine Mischung aus 45,9 g tert.-Butyl-peroktoat (70%ig in einem Kohlenwasserstoffgemisch) und 29 g Oxoheylacetat zudosiert. Nach 2 Stunden Nachrührzeit bei 140°C erhält man ein anhydridfunktionelles Copolymerisat als 70%ige Lösung mit einem Anhydridäquivalentgewicht von 490 g (100%ig).

b) In einem 0,5-l-Reaktionsgefäß mit Rühr-, Kühl-, Heizvorrichtung und Wasserabscheider werden 88,6 g Oxoheylacetat, 14,4 g 1-Amino-2-propanol und 12,6 g 6-Aminohexansäure bei 130°C vorgelegt und 250 g des anhydridfunktionellen Copolymerisats 6a) zudosiert. Die Reaktion wird solange durchgeführt, wie kein Wasser mehr abgespalten wird, dann wird das Reaktionsgemisch in einem Gemisch aus 6,3 g Dimethylethanolamin und 360 g Wasser dispergiert. Nachdem das organische Lösemittel azeotrop abdestilliert ist, wird die wäßrige Bindemitteldispersion mit Wasser auf einen Festgehalt von 27% eingestellt. Das Polymer hat eine Säurezahl von 48 (100%ig) bei einem Neutralisationsgrad von 50%. Der dispergierte Festkörper enthält etwa 21% folgender Struktureinheit:

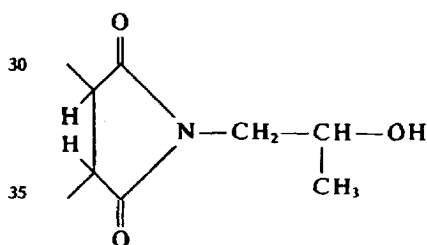


## Beispiel 7

15 a) In einem 4-l-Reaktionsgefäß mit Rühr-, Kühl- und Heizvorrichtung werden 1.300 g Xylol unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre auf 120°C erhitzt. Eine Mischung aus 300 g Maleinsäureanhydrid, 600 g Butylacrylat, 420 g 2-Ethylhexylacrylat und 600 g Styrol wird in 3 Stunden und parallel dazu 114 g tert.-Butylperoktoat in 3 1/2 Stunden zudosiert. Nach weiteren 2 Stunden Nachrührzeit erhält man ein etwa 60%iges anhydridfunktionelles Copolymerisat mit einem Anhydridäquivalentgewicht von 654 g (100%ig).

20 b) In einem 1-l-Reaktionsgefäß mit Rühr-, Kühl- und Heizvorrichtung und einem Wasserabscheider werden 29,6 g 1-Amino-2-propanol, 23,6 g 6-Aminohexansäure und 265 g Xylol vorgelegt. 300 g des anhydridfunktionellen Copolymerisats 7a) werden bei 130°C in 1 Stunde zudosiert und die Reaktionsmischung solange erhitzt, bis die Wasserabspaltung beendet ist. Das Harz wird dann in einem Gemisch aus 700 g Wasser und 16 g Dimethylethanolamin dispergiert.

25 Nach dem Abdestillieren des Xylols werden 21 g Butylglykol zugegeben und die Harzdispersion auf einen Festgehalt von 25% durch Zugabe von Wasser eingestellt. Das Polymer hat eine Säurezahl von 32 (100%ig) bei einem Neutralisationsgrad von 90%. Der dispergierte Festkörper enthält 15% folgender Struktureinheit:

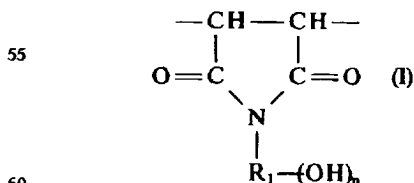


40 Die nach den Beispielen 1 bis 7 hergestellten Bindemitteldispersionen wurden im Gewichtsverhältnis 80 : 20 (jeweils 100%ig) mit einem Aminovernetzerharz (Melaminharz \*Sacopal M 232, Krems Chemie) abgemischt und auf entfettete Stahlbleche appliziert. Die Naßfilmstärke betrug 180 µm, die Trockenfilmstärke ca. 25 bis 30 µm. Nach 10 Minuten Ablüften bei Raumtemperatur wurden die Überzüge für 30 Minuten bei 150°C eingebrannt. Nach dem Abkühlen erhielt man klare, harte, vernetzte Filme. Alle Überzüge überstanden einen Wischtest mit einem mit Methylisobutylketon getränkten Wattebausch (mindestens 200 Doppelhübe) ohne Befund.

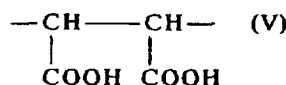
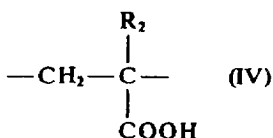
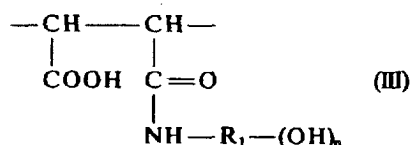
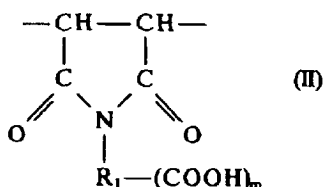
## Patentansprüche

50 1. Wäßrige Lösungen oder Dispersionen von hydroxyfunktionellen Copolymerisaten mit Imidstruktureinheiten, dadurch gekennzeichnet, daß in den Copolymerisaten pro 100 Gew.-Teilen

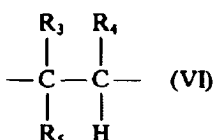
a) 1—70 Gew.-Teile an chemisch eingebauten Struktureinheiten I



65 b) insgesamt 2—25 Gew.-Teile an chemisch eingebauten, zumindest teilweise in neutralisierter Form vorliegenden Struktureinheiten II und/oder III und/oder IV und/oder V

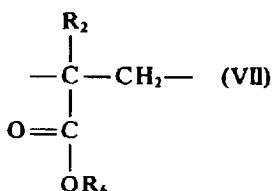


c) 1—75 Gew.-Teile an chemisch eingebauten Struktureinheiten der Formel (VI)



sowie

d) 15—95 Gew.-Teile an chemisch eingebauten Struktureinheiten (VII)



e) 0—15 Gew.-Teile an anderen, von mehrfach olefinisch ungesättigten Monomeren herrührenden Struktureinheiten

vorliegen, wobei die Summe der genannten Gewichtsteile 100 beträgt, und wobei

n für 1, 2 oder 3 steht,

m für 1 oder 2 steht,

R<sub>1</sub> für aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen steht, die ein oder mehrere Heteroatome aus der Gruppe bestehend aus Sauerstoff und Stickstoff in Form von z. B. Ether-, Ester-, Amid-, Imid-, Urethan-, Harnstoff-, Keto-, Nitrilgruppen und darüber hinaus auch Fluor und Chlor enthalten können.

R<sub>2</sub> für Wasserstoff oder eine Methylgruppe steht,

R<sub>3</sub> für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen, einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7 bis 18 Kohlenstoffatomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, Chlor, Fluor, eine Nitrilgruppe oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen steht, der ein oder mehrere Heteroatome aus der Gruppe bestehend aus Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff in Form von Ether-, Ester-, Amid-, Urethan-, Harnstoff-, Thioester-, Thioether-, Oxiran-, Keton-, Lactam- oder Lactongruppen enthält,

R<sub>4</sub> für Wasserstoff, oder zusammen mit R<sub>3</sub> und den beiden C-Atomen der Struktureinheiten VI für einen cycloaliphatischen Rest steht,

R<sub>5</sub> für Wasserstoff, eine Methyl- oder Ethylgruppe oder für Chlor oder Fluor steht,

R<sub>6</sub> für einen aliphatischen oder cycloaliphatischen gegebenenfalls Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff als Heteroatom enthaltenden Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht.

2. Wäßrige Lösungen oder Dispersionen von Copolymerisaten gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in den Copolymerisaten pro 100 Gew.-Teilen

a) 8—35 Gew.-Teile an chemisch eingebauten Struktureinheiten I

b) insgesamt 3—15 Gew.-Teile an chemisch eingebauten, zumindest teilweise in neutralisierter Form vorliegenden Struktureinheiten II und/oder III und/oder IV und/oder V,

c) 5—50 Gew.-Teile an chemisch eingebauten Struktureinheiten VI sowie

d) 20—80 Gew.-Teile an chemisch eingebauten Struktureinheiten VII vorliegen, wobei die Summe dieser Gewichtsteile 100 ergibt, und wobei

n für 1, 2 oder 3 steht,

m für 1 steht,

R<sub>1</sub> für einen aliphatischen, gegebenenfalls Estergruppen aufweisenden Kohlenwasserstoffrest mit insgesamt 2 bis 12 Kohlenstoffatomen steht,

R<sub>2</sub> für Wasserstoff oder eine Methylgruppe steht,

R<sub>3</sub> für einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest steht,

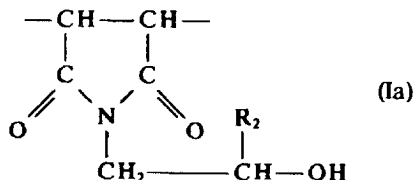
R<sub>4</sub> für Wasserstoff steht,

R<sub>5</sub> für Wasserstoff oder eine Methylgruppe steht,

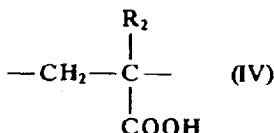
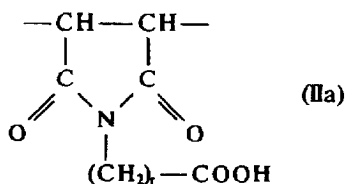
R<sub>6</sub> für einen aliphatischen gegebenenfalls Sauerstoff als Heteroatom enthaltenden Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen steht.

3. Wäßrige Lösungen oder Dispersionen von Copolymerisaten gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß in den Copolymerisaten pro 100 Gew.-Teilen

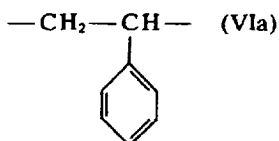
a) 8–35 Gew.-Teile an chemisch eingebauten Struktureinheiten der Formel Ia



b) 3–15 Gew.-Teile an chemisch eingebauten, zumindest teilweise in neutralisierter Form vorliegenden Struktureinheiten der Formeln IIa und/oder IV



c) 5–50 Gew.-Teile an chemisch eingebauten Struktureinheiten VIa



sowie

d) 20–80 Gew.-Teile an chemisch eingebauten Struktureinheiten der Formel VII

vorliegen, wobei die Summe dieser Gewichtsteile 100 ergibt, und wobei

R<sub>2</sub> und R<sub>6</sub> die in Anspruch 2 genannte Bedeutung haben und

r für eine ganze Zahl von 2 bis 12 steht.

4. Wäßrige Lösungen oder Dispersionen von Copolymerisaten gemäß Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die gelösten bzw. dispergierten Copolymerisate ein Molekulargewicht M<sub>n</sub> von 2.600 bis 10.000 und Säurezahlen, bezogen auf neutralisierte und unneutralisierte Carboxylgruppen, von 20–75 bei einem Neutralisationsgrad der Carboxylgruppen von 30–80% aufweisen.

5. Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Lösungen oder Dispersionen von hydroxyfunktionellen Copolymerisaten mit Imidstruktureinheiten gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man, den hydroxyfunktionellen Copolymerisaten entsprechende, anhydrid- und gegebenenfalls carboxylfunktionelle Copolymerisate mit Aminoalkoholen der Formel VIII



und gegebenenfalls mit Aminocarbonsäuren der Formel



- wobei  $\text{R}_1$ ,  $n$  und  $m$  die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, 5  
 unter Einhaltung eines Äquivalentverhältnisses von Aminogruppen zu Anhydridgruppen von 0,8 : 1 bis 2 : 1  
 unter Imidbildung bei 100 bis 200°C zur Reaktion bringt, gleichzeitig und/oder anschließend das Reaktions-  
 wasser azeotrop abdestilliert, die Polymerlösung nach und/oder unter gleichzeitiger, mindestens teilweiser  
 Neutralisation der Carboxylgruppen in Wasser löst oder dispergiert und dann gegebenenfalls noch vorlie- 10  
 gendes organisches Lösungsmittel teilweise oder ganz azeotrop abdestilliert.  
 6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man Aminoalkohole VIII mit einem Moleku-  
 largewicht von mindestens 61 sowie gegebenenfalls Aminocarbonsäuren IX zusammen mit Lösungsmittel  
 vorlegt, auf Temperaturen von mindestens 100°C erhitzt, das gelöste anhydrid- und gegebenenfalls carbox-  
 ylfunktionelle Copolymerisat zudosiert, das Reaktionswasser abdestilliert bis das Produkt eine Säurezahl 15  
 von 20 bis 75 aufweist, dann das Reaktionsgemisch in einem Wasser-/Neutralisationsmittelgemisch disper-  
 giert und das organische Lösemittel azeotrop abdestilliert.  
 7. Verfahren gemäß den Ansprüchen 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Aminoalkohol VII  
 2-Amino-1-ethanol, 2-Amino-1-propanol, 3-Amino-1-propanol, 1-Amino-2-propanol, sowie als gegebenen-  
 falls einzusetzende Aminocarbonsäure IX, 6-Aminohexansäure, 2-Aminoessigsäure, 12-Aminododecansäu- 20  
 re verwendet.  
 8. Weitere Ausbildung der Verfahren gemäß Ansprüchen 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die  
 durch Umsetzung der anhydrid- und gegebenenfalls carboxylfunktionellen Copolymerisate mit den Amino-  
 alkoholen und gegebenenfalls Aminocarbonsäuren erhaltenen hydroxyfunktionellen Polyimidcopolymeri-  
 sate vor dem Lösen oder Dispergieren durch Umsetzung mit 0,05 bis 5 Mol an Lactonen pro Mol an in den  
 Polyimidcopolymerisaten vorliegenden Hydroxylgruppen unter ringöffnender Esterbildung modifiziert. 25  
 9. Verwendung der in Wasser gelöst oder dispergiert vorliegenden hydroxyfunktionellen Copolymerisate  
 gemäß Anspruch 1 bis 4 zur Herstellung von Beschichtungsmitteln, Dichtmassen oder Klebstoffen.

DERWENT-ACC-NO: 1991-304044

DERWENT-WEEK: 199142

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Aq. solns. or dispersions of hydroxy-functional  
imide  
copolymers - obtd. by reaction of corresp. anhydride-  
and  
opt. carboxy-functional copolymers with  
aminoalcohol(s)  
and opt. aminoacid(s)

INVENTOR: BLUM, H; HOHLEIN, P ; SCHNEIDER, V ;  
HOEHLEIN, P

PATENT-ASSIGNEE: BAYER AG[FARB]

PRIORITY-DATA: 1990DE-4101794 (April 4, 1990) ,  
1990DE-4010794 (April 4, 1990)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
DE 4010794 A	October 10, 1991	N/A
N/A		000
CA 2037373 A	October 5, 1991	N/A
N/A		000
DE 59104284 G	March 2, 1995	N/A
		000



C08F 008/30			
EP 452696 A	October 23, 1991	N/A	000
N/A			
EP 452696 A3	September 16, 1992	N/A	000
N/A			
EP 452696 B1	January 18, 1995	G	025
C08F 008/30			
ES 2069762 T3	May 16, 1995	N/A	000
C08F 008/30			
JP 05339314 A	December 21, 1993	N/A	015
C08F 008/32			
US 5134188 A	July 28, 1992	N/A	010
C08L 037/00			

DESIGNATED-STATES: AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE  
 AT BE CH DE ES FR GB IT LI  
 NL SE

CITED-DOCUMENTS: NoSR.Pub; DE 1745954 ; EP 112195 ;  
 EP 129689 ; EP 416360 ; FR  
 2271132 ; US 2985625

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
DE 4010794A	N/A	1990DE-4101794	April 4, 1990
DE 59104284G	N/A	1991DE-0504284	March 22, 1991
DE 59104284G	N/A	1991EP-0104487	March 22, 1991
DE 59104284G	Based on	EP 452696	N/A

EP 452696A 22, 1991	N/A	1991EP-0104487	March
EP 452696A3 22, 1991	N/A	1991EP-0104487	March
EP 452696B1 22, 1991	N/A	1991EP-0104487	March
ES 2069762T3 March 22, 1991	N/A	1991EP-0104487	
ES 2069762T3 JP 05339314A 29, 1991	Based on N/A	EP 452696 1991JP-0091560	N/A March
US 5134188A March 26, 1991	N/A	1991US-0675388	

INT-CL (IPC): C08F008/30, C08F008/32 , C08F008/44 ,  
C08F220/04 ,  
C08F220/10 , C08F222/02 , C08F222/38 , C08F222/40 ,  
C08F226/06 ,  
C08L033/00 , C08L035/00 , C08L037/00 , C09J133/00

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 4010794A

#### BASIC-ABSTRACT:

Aq. soln. or dispersions (I) of OH-functional copolymers contg.  
imide units are  
claimed; 100 pts.wt. copolymer contain (a) 1-70 pts.wt. units of  
formula (II),  
(b) 2-25 pts.wt. units of formula (IIIA) and/or  
-CH(COOH)-CH(CONHR1(OH)n)-  
(IIb) and/or -CH2-CR2(COOH)- (IIIC) and/or  
-CH(COOH)-CH(COOH)- (IIID), (c)

1-75 pts.wt. units of formula  $-CR_3R_5-CHR_4-$  (IV), (d) 15-95 pts.wt. units of formula  $-CR_2(COOR_6)-CH_2-$  (V), and (e) 0-15 pts.wt. other units derived from monomers with more than one olefinic double bond. In the formulae,  $n = 1, 2$  or  $3$ ;  $m = 1$  or  $2$ ;  $R_1 = 2-20C$  (cyclo)aliphatic, araliphatic or aromatic hydrocarbon gp., opt. contg. O and/or N atom(s) in ether, ester, amide, imide, urethane, urea, keto or CN gps., and opt. contg. F and/or Cl;  $R_2 = H$  or Me;  $R_3 = 2-15C$  aliphatic hydrocarbyl, 5-10C cycloaliphatic hydrocarbyl, 7-18C aralkyl, 6-12C aryl, Cl, F, CN, or 2-18C hydrocarbyl contg. O, S and/or N atom(s) in ether, ester, amide, urethane, urea, thioester, thioether, oxirane, keto, lactam or lactone gps.;  $R_4 = H$ , or  $R_4 + R_3 =$  cycloaliphatic residue;  $R_5 = H$ , Me, Et, Cl or F;  $R_6 = 1-18C$  aliphatic or cycloaliphatic hydrocarbyl, opt. contg. O, S or N atoms.

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 452696B

#### EQUIVALENT-ABSTRACTS:

Aq. soln. or dispersions (I) of OH-functional copolymers contg. imide units are claimed; 100 pts.wt. copolymer contain (a) 1-70 pts.wt. units of formula (II), (b) 2-25 pts.wt. units of formula (IIIA) and/or

$-\text{CH}(\text{COOH})-\text{CH}(\text{CONHR1}(\text{OH})_n)-$   
 (IIIb) and/or  $-\text{CH}_2-\text{CR}_2(\text{COOH})-$  (IIIC) and/or  
 $-\text{CH}(\text{COOH})-\text{CH}(\text{COOH})-$  (IIID), (c)  
 1-75 pts.wt. units of formula  $-\text{CR}_3\text{R}_5-\text{CHR}_4-$  (IV), (d) 15-95  
 pts.wt. units of  
 formula  $-\text{CR}_2(\text{COOR}_6)-\text{CH}_2-$  (V), and (e) 0-15 pts.wt. other units  
 derived from  
 monomers with more than one olefinic double bond. In the  
 formulae,  $n = 1, 2$  or  
 $3$ ;  $m = 1$  or  $2$ ;  $\text{R}_1 = 2\text{-}20\text{C}$  (cyclo)aliphatic, araliphatic or aromatic  
 hydrocarbon  
 gp., opt. contg. O and/or N atom(s) in ether, ester, amide, imide,  
 urethane,  
 urea, keto or CN gps., and opt. contg. F and/or Cl;  $\text{R}_2 = \text{H}$  or Me;  
 $\text{R}_3 = 2\text{-}15\text{C}$   
 aliphatic hydrocarbyl,  $5\text{-}10\text{C}$  cycloaliphatic hydrocarbyl,  $7\text{-}18\text{C}$   
 aralkyl,  $6\text{-}12\text{C}$   
 aryl, Cl, F, CN, or  $2\text{-}18\text{C}$  hydrocarbyl contg. O, S and/or N atom(s)  
 in ether,  
 ester, amide, urethane, urea, thioester, thioether, oxirane, keto,  
 lactam or  
 lactone gps.;  $\text{R}_4 = \text{H}$ , or  $\text{R}_4 + \text{R}_3 = \text{cycloaliphatic residue}$ ;  $\text{R}_5 = \text{H}$ ,  
 Me, Et, Cl  
 or F;  $\text{R}_6 = 1\text{-}18\text{C}$  aliphatic or cycloaliphatic hydrocarbyl, opt.  
 contg. O, S or N  
 atoms.

US 5134188A

Aq. soln. or dispersion of OH-functional copolymers which  
 contain per 100  
 pts.wt.: (a) 1-70 pts.wt. cpd. (I); (b) a total of 2-25 pts.wt.  
 structural

units (II)-(IV) and/or (V), which are at least partly present in the neutralised form; (c) 1-75 pts. wt. structural unit (VI); (d) 15-95 pts.wt.

structural unit (VII); and (e) 0-15 pts.wt. other units derived from polyolefinically unsatd. monomers, where sum of (a)-(e) is 100, based on the

total wt. of (a)-(e), and wherein  $n = 1-3$  and  $m = 1$  or  $2$ ,  $R_1 =$

(cyclo)aliphatic, araliphatic or 2-20C aromatic hydrocarbon opt.

contg. 1 or

more F or Cl heteroatoms, or one or more O or N heteroatoms in the form of

ether, ester, amide, imide, urethane, urea, keto and nitrile;  $R_2 = H$  or Me;  $R_3$

= 2-15C aliphatic hydrocarbon, 5-10C cycloaliphatic hydrocarbon, 7-18C

araliphatic hydrocarbon, 6-12C aromatic hydrocarbon, Cl, F, nitrilo or 2-12C

hydrocarbon contg. one or more O, S or N heteroatoms in the form of ether,

ester, amide, urethane, urea, thioester, thioether, oxirane, ketone, lactam or

lactone gps.;  $R_4 = H$  or together with  $R_3$  and the 2C of (VI) = cycloaliphatic;

$R_5 = H, Me$  or Et, Cl or F; and  $R_6 =$  aliphatic or 1-18C

cycloaliphatic

hydrocarbon opt. contg. O, S or N heteroatoms.

USE/ADVANTAGE - The aq. solns. or dispersions may be used for the prodn. of

coating compsns., sealants or adhesives. Water based dispersions have the

advantage that they contain relatively small quantities of organic solvents so

there is no need for expensive absorption units or furnaces.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0 Dwg.0/0 Dwg.0/0

TITLE-TERMS: AQUEOUS SOLUTION DISPERSE  
HYDROXY FUNCTION IMIDE COPOLYMER OBTAIN  
REACT CORRESPOND ANHYDRIDE OPTION  
CARBOXY FUNCTION COPOLYMER  
AMINOALCOHOL OPTION AMINOACID

DERWENT-CLASS: A26 G02 G03

CPI-CODES: A04-D08; A12-A05B; A12-B01G; A12-R08;  
G02-A02D; G04-B02;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1056U;  
5075U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0028 0030 0031 3003 0037 0038 0203 0209 0210

0226 0265 0272 0279

0286 0293 0307 0314 0321 0356 0377 0384 0398 0412 0419 0496

3007 3021 3035 0503

3014 3028 3042 0517 0531 0538 0545 0552 0559 0566 0573 0580

0594 0601 0762 0769

0839 0846 0909 0930 0937 1055 1124 1236 1276 1418 1737 2000

2013 2020 2022 2023

2025 2028 2066 2116 2123 2180 2198 2205 2207 2297 2299 2493

2504 2509 2548 2585

2595 2600 2607 2622 2682 2686 2718

Multipunch Codes: 014 02& 034 041 046 05- 051 052 053 054

055 056 057 058 059

061 062 063 064 071 072 074 075 076 077 079 081 082 083 084  
085 086 092 098 101  
103 104 105 106 116 128 13- 135 137 139 145 155 157 174 185  
189 193 231 24& 250  
264 266 267 27- 273 28& 311 33- 331 341 355 359 397 398 436  
473 477 506 51- 516  
523 541 545 546 551 560 561 57- 575 583 589 609 679 691 698  
720 721 724 725 726  
729

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1991-131677